

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001404

International filing date: 01 February 2005 (01.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-029034
Filing date: 05 February 2004 (05.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.2.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 5 日
Date of Application:

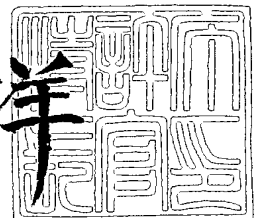
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 9 0 3 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 2 9 0 3 4]

出 願 人 出 光 興 産 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



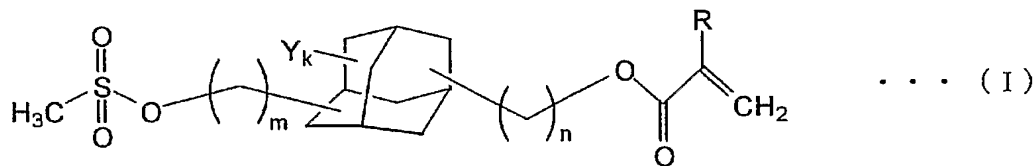
【書類名】 特許願
【整理番号】 IP304
【提出日】 平成16年 2月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 13/615
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町 1 番 1 号
 【氏名】 畠山 直良
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町 1 番 1 号
 【氏名】 田中 慎司
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町 1 番 1 号
 【氏名】 大野 英俊
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000936
 【包括委任状番号】 0000758

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



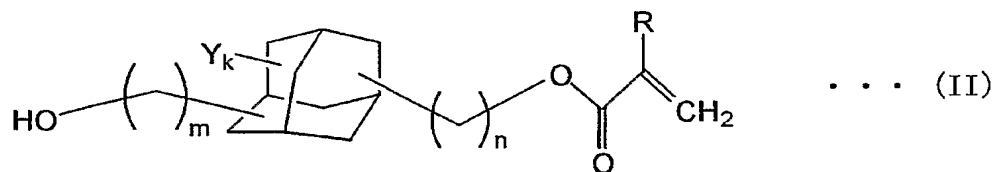
(式中、Rは水素原子、メチル基又は CF_3 基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された $=\text{O}$ を示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

【請求項 2】

一般式 (II)

【化 2】



(式中、Rは水素原子、メチル基又は CF_3 基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された $=\text{O}$ を示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表されるアダマンタン化合物と、一般式 (III)

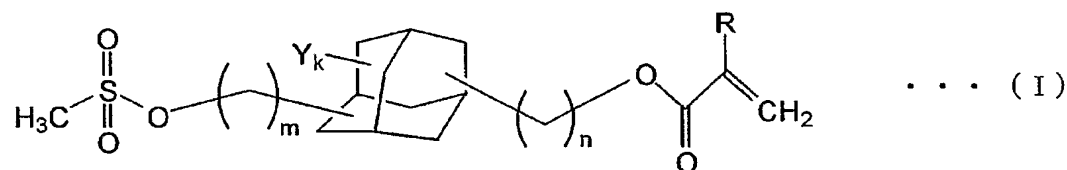
【化 3】



(式中、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるメタンスルホニルハライドを反応させることを特徴とする、一般式 (I)

【化 4】



(式中、R、Y、k、m及びnは前記に同じである。)

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項 3】

一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物と、一般式 (III) で表されるメタンスルホニルハライドを反応させたのち、反応終了液から反応生成物を分離し、次いで、該反応生成物に、その中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒を加え、生成する副生重合物の沈殿

を除去する、請求項 2 記載のアダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項 4】

副生重合物に対する貧溶媒が、メタノールである請求項 2 又は 3 に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】アダマンタン誘導体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なメタンスルホニルオキシ置換アダマンチル（メタ）アクリレート類及びこのものを効率よく製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、その誘導体は、特異な機能を示すことから、医薬品原料や高性能工業材料の原料などとして有用であることが知られている。例えば光学特性や耐熱性を有することから、光ディスク基板、光ファイバーあるいはレンズなどに用いることが試みられている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

また、アダマンタンエステル類を、その酸感応性、ドライエッチング耐性、紫外線透過性などを利用して、フォトレジスト用樹脂原料として、使用することが試みられている（例えば、特許文献3参照）。

一方、近年、半導体素子の微細化が進むに伴い、その製造におけるリソグラフィ工程において、さらなる微細化が要求されており、したがって、KrF、ArFあるいはF₂エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応したフォトレジスト材料を用いて、微細パターンを形成させる方法が種々検討されている。そして、前記エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応できる新しいフォトレジスト材料の出現が望まれている。従来、水酸基を導入したモノマーは知られているが（例えば、特許文献4参照）、これまで知られていない機能性官能基をもったフォトレジスト材料が望まれている。

【0003】

【特許文献1】特開平6-305044号公報

【特許文献2】特開平9-302077号公報

【特許文献3】特開平4-39665号公報

【特許文献4】特開昭63-33350号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、このような状況下でなされたもので、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

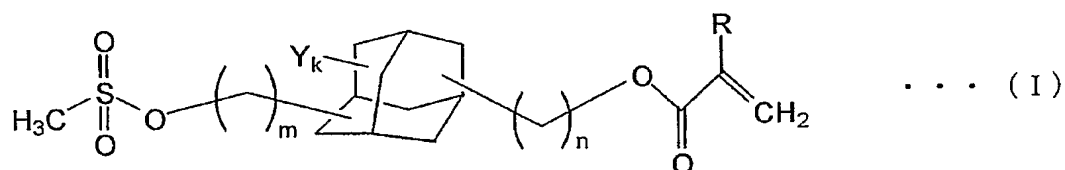
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するメタンスルホニルオキシ置換アダマンチル（メタ）アクリレート類は、文献未載の新規な化合物であって、その目的に適合し得ること、そしてこれらの化合物は、対応するアダマンチル基を有するアルコール類を原料として反応させることにより、効率よく製造し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)

【0006】

【化1】



【0007】

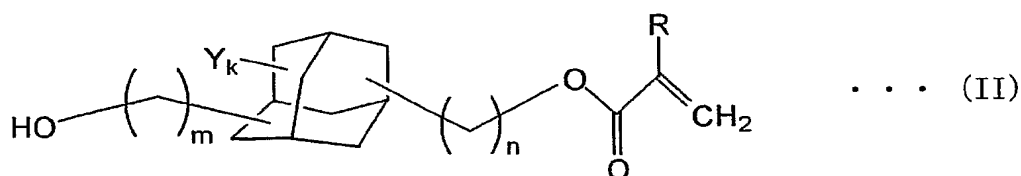
(式中、Rは水素原子、メチル基又は CF_3 基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された $=\text{O}$ を示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっているもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体、

(2) 一般式 (II)

【0008】

【化2】



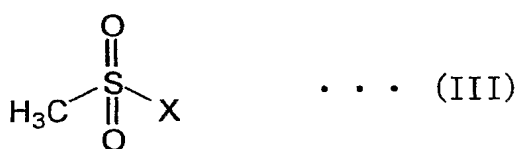
【0009】

(式中、Rは水素原子、メチル基又は CF_3 基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された $=\text{O}$ を示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっているもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表されるアダマンタン化合物と、一般式 (III)

【0010】

【化3】



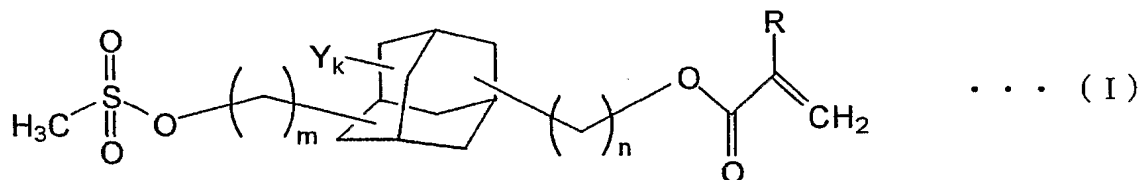
【0011】

(式中、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるメタンスルホニルハライドを反応させることを特徴とする、一般式 (I)

【0012】

【化4】



【0013】

(式中、R、Y、k、m及びnは前記に同じである。)

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法、

(3) 一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物と、一般式 (III) で表されるメタン

スルホニルハライドを反応させたのち、反応終了液から反応生成物を分離し、次いで、該反応生成物に、その中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒を加え、生成する副生重合物の沈殿を除去する、上記(2)記載のアダマンタン誘導体の製造方法、及び

(4) 副生重合物に対する貧溶媒が、メタノールである上記(2)又は(3)に記載のアダマンタン誘導体の製造方法、を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明のアダマンタン誘導体は、新規なメタンスルホニルオキシ置換アダマンチル(メタ)アクリレート類であって、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用である。また、レジスト剤混合液の成分であるPAG(光酸発生剤)との相溶性が向上すると考えられ、均質な膜を作ることができ、それにより露光後の表面荒れ(LER:レジストの側面にできる凹凸、LWR:配線を真上から見た場合のうねり)の改善効果が期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

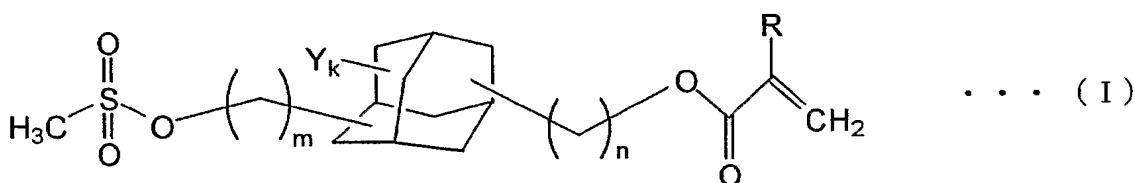
【0015】

本発明のアダマンタン誘導体は、一般式(I)で表される化合物であり、文献未載の新規な化合物である。以下、化合物及びそれらの製造方法について説明する。

まず、本発明の化合物は、一般式(I)

【0016】

【化5】



【0017】

で表される構造を有するメタンスルホニルオキシ置換アダマンチル(メタ)アクリレート類である。

上記一般式(I)において、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、Yは炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。ここで、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0~14の整数を示し、m、nは独立に、0~4の整数を示す。

上記において、炭素数1~10のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状いずれでもよい。ハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

【0018】

前記一般式(I)で表される化合物として、例えば、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチルメタクリレート、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル2-トリフルオロメチルアクリレート、1-メタンスルホニルオキシ-4-アダマンチルメタクリレート、1-メタンスルホニルオキシ-4-アダマンチルアクリレート、1-メタンスルホニルオキシ-4-アダマンチル2-トリフルオロメチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチルメタクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチル2-トリフルオロメチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシパーフルオロ-1-アダマンチルメタクリレート、3-メタンスルホニルオキシパーフルオロ-1-アダマンチルアクリレートなどを挙げることができる。

【0019】

次に、上記本発明の化合物の好ましい製造方法について説明する。

即ち、上記本発明の化合物は、前記一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物と、前記一般式 (III) で表されるメタンスルホニルハライドを反応させて得られる。

原料の一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物として、例えば、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル メタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、1-ヒドロキシ-4-アダマンチル メタクリレート、1-ヒドロキシ-4-アダマンチル アクリレート、1-ヒドロキシ-4-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル メタクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル アクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-ヒドロキシーパーフルオロ-1-アダマンチル メタクリレート、3-ヒドロキシーパーフルオロ-1-アダマンチル アクリレートなどのヒドロキシル基含有アダマンチル (メタ) アクリレート類を挙げることができる。また、一般式 (III) で表されるメタンスルホニルハライドとして、一般にメタンスルホニルクロライドが使用される。両者の仕込み比は、前者 1 モルに対して後者が 1 ~ 1.5 モルの範囲が好ましい。

【0020】

この反応において、一般に触媒として塩基が使用され、必要により溶媒が使用される。

塩基として、ナトリウムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネン-5 (DBN)、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7 (DBU)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、酸化銀、ナトリウムメトキシド、カリウム t-ブトキシド等を挙げることができる。これらの触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】

溶媒としては、原料であるヒドロキシル基含有アダマンチル (メタ) アクリレート類の溶解度が、反応温度において、0.5 質量%以上、望ましくは 5 質量%以上のものである。溶媒量は反応混合物中のヒドロキシル基含有アダマンチル (メタ) アクリレート類の濃度が 0.5 質量%以上、望ましくは 5 質量%以上となる量である。この際、ヒドロキシル基含有アダマンチル (メタ) アクリレート類が懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。また、使用前に溶媒中の水分を取り除くことが望ましい。具体的には、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0022】

反応温度については、通常、-200 ~ 200℃の範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは、-50 ~ 50℃の範囲である。

反応圧力については、通常、絶対圧力で 0.01 ~ 10 MPa の範囲が採用される。この範囲であれば、特別な耐圧の装置は必要ではなく、経済的である。好ましくは、常圧 ~ 1 MPa の範囲である。

反応時間については、通常、1分 ~ 24時間、好ましくは 30分 ~ 6時間の範囲である。

【0023】

また、本発明の製造方法においては、反応終了液から反応生成物を分離し、次いで、該反応生成物に、その中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒を加え、生成する副生重合物の沈殿を除去することによって副生物と分離することができる。その場合、貧溶媒として、メタノール、エタノール、ジエチルエーテルなどが使用でき、なかでもメタノールが好

ましい。

具体的には、反応終了液に水を加えて、メタンスルホニルハライドを失活させたのち、溶媒を留去し、残液を洗浄して触媒を除去する。次いで、残液中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒、例えばメタノールを加え、該副生重合物を沈殿させ、これをろ過などの手段により除去したのち、貧溶媒を留去させる。次に、貧溶媒留去後の残渣を、例えばエーテル系溶媒を用いて再結晶することにより、目的のアダマンタン誘導体を高純度で得ることができる。

目的とする反応生成物の精製については、蒸留、晶析、カラム分離などが採用可能であり、生成物の性状と不純物の種類により精製方法を選択すればよい。

【0024】

得られた化合物の同定は、ガスクロマトグラフィー（GC）、液体クロマトグラフィー（LC）、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）、核磁気共鳴分光法（NMR）、赤外分光法（IR）、融点測定装置などを用いて行うことができる。

【実施例】

【0025】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。

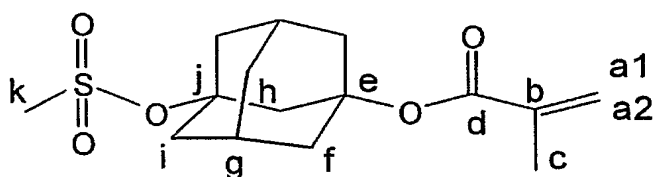
【0026】

実施例 1

構造式

【0027】

【化6】



【0028】

で表される 3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチルメタクリレートの合成

2 リットルのガラス反応器に、攪拌装置、滴下ロートを取り付け、そこへ 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート（アダマンテート HM、出光石油化学社製）118.16 g（500 ミリモル）、乾燥したトリエチルアミン 104.5 ミリリットル（750 ミリモル）及び乾燥したテトラヒドロフラン 1 リットルを加え、氷浴で 0℃ に冷却して攪拌した。そこへメタンスルホニルクロライド 46.4 ミリリットル（600 ミリモル）を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートは完全に転化し、選択率 99.5% で目的物が得られていることを確認した。そこへ、水 50 ミリリットルを加え、未反応のメタンスルホニルクロライドを失活させ、エバポレーターでテトラヒドロフランを除去した。それを 2 リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル 600 ミリリットル、水 550 ミリリットルを 2 回加えて 2 度水洗し、トリエチルアミン塩を除去した。それをエバポレーターでジエチルエーテルを除去した後、300 ミリリットルのメタノールを加え、ポリマーを沈殿させ、ろ過によりポリマー 31.44 g を除去した。ろ液をエバポレーターでメタノールを除いた後、ジエチルエーテル 200 ミリリットル、無水硫酸マグネシウム 12.0 g（100 ミリモル）を加え、脱水した後、ろ過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバポレーターでジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及び GPC 分析を行ったところ、収量が 115.37 g、純度が 98.2%（GC）、98.7%（GPC）で目的物が得られていることを確認した。そこへジエチルエーテル 50 ミリリットルを加え、-20℃ に冷却し、再結晶により、白色固体 102.21 g を得た。ガスクロ分析を行ったところ、98.9% の純度で目的物が得られているこ

とを確認した。

この化合物の分析結果を以下に示す。

【0029】

・核磁気共鳴分光法 (NMR) : CDCl_3

^1H -NMR (500MHz) : 1.55 (g)、1.85 (c)、
2.04~2.06 (f or i)、2.13~2.16 (f or i)、
2.18 (h)、2.39 (f or i)、2.58 (f or i)、
2.97 (k)、5.47~5.48 (a2)、5.98 (a1)

^{13}C -NMR (127MHz) : 18.3 (c)、31.5 (k)、
34.3 (f or h or i)、39.5 (f or h or i)、
40.9 (g)、41.7 (f or h or i)、
46.6 (f or h or i)、80.6 (j)、90.3 (e)、
125.0 (a)、137.4 (b)、166.2 (d)

・ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) : EI

315 ($\text{M}^+ + 1$, 2.%)、314 (M^+ , 11.4%)、149 (78.8%)、
133 (82.6%)、69 (100%)

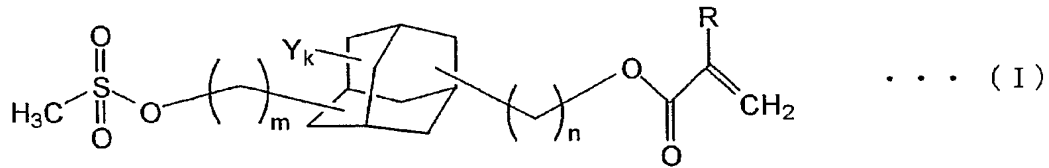
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体、及び対応する水酸基含有アダマンタン化合物にメタンスルホニルハライドを反応させて、前記アダマンタン誘導体を製造する方法である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【整理番号】 IP304
【提出日】 平成16年12月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004- 29034
【承継人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継人であることを証明する書面 1
 【援用の表示】 特許第1873629号 (他98件) に関する「合併による移転
登録申請書」 (平成16年9月30日提出)
 【物件名】 被承継人の住所を証明する書面 2
 【援用の表示】 特許第1873629号 (他98件) に関する「合併による移転
登録申請書」 (平成16年9月30日提出)
【包括委任状番号】 0000937

特願 2 0 0 4 - 0 2 9 0 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 3 6 5 7]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

氏 名

出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 2 9 0 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社